

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-094262

(43)Date of publication of application : 05.04.1990

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/40

(21)Application number : 63-228296

(71)Applicant : HYDRO QUEBEC

(22)Date of filing : 12.09.1988

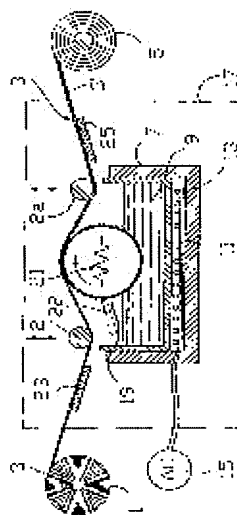
(72)Inventor : ANDRE BERANJU
MICHEL GAUTHIER
MICHEL ROBITEILLE

(54) MANUFACTURE OF THIN FILM ELECTRODE SUPPORTED ON SHEET SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To quickly manufacture a roll body substantially stable with respect to Li by continuously unwinding a sheet substrate made of a plastic material and sticking a fixed quantity of melted element thereto.

CONSTITUTION: A spool 1 including a sheet 3 made of a plastic material substantially stable with respect to Li is composed of a plastic material and a film case solid polymer electrolyte having Li ion transmitting ability. This supported electrode is sent toward a roller applicator 19 while an electrolytic free surface faces a roller 19 covered with melted Li. In order to prevent the deformation of this plastic material and formation of harmful inactive layer, a specified temperature is maintained by temperature adjusters 23 and 25. Thus, a fixed quantity of melted element is continuously stuck to at least one surface of the sheet 3 and, between 0.1 μ m to 40 μ m, a thin film uniform in its surface is formed on the sheet 3.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-94262

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 M 10/40
4/02
4/04

識別記号

Z
D
A

庁内整理番号

8939-5H
8939-5H
8939-5H※

⑭ 公開 平成2年(1990)4月5日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全9頁)

⑮ 発明の名称 シート基板上に支持された薄膜電極、半電池、電気化学電池及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-228296

⑰ 出 願 昭63(1988)9月12日

⑱ 発 明 者 アンドレ ベランジュ カナダ国 ケベック サント-ジュリ リュ プレン 625

⑲ 発 明 者 ミシエル ゴーチエ カナダ国 ケベック ラブレリー エステイーグナス 237

⑳ 出 願 人 ハイドローケベック カナダ国 エツチ 2ゼット 1エイ4ケベック モント リオールルネ ルヴエスク ブルヴァード ウエスト 75

㉑ 代 理 人 弁理士 新部 興治 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

シート基板上に支持された薄膜電極、
半電池、電気化学電池及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 シート基板上に支持された薄膜電極の製造方法であって、

該シート基板は、リチウムに対して実質的に安定なプラスチック材料からなり、該プラスチック材料が電気絶縁性の材料及びリチウムイオン伝導性となされた固体重合体電解質から選択され、

該薄膜電極は、リチウム、リチウム合金、ドーパされたリチウムからなる群から選択された1つのエレメントから作られ、該薄膜電極の溶融温度がリチウムの溶融温度とは50℃以上は違わず、該エレメントの厚さが一定であり、

該シートのロール体及び溶融状態の該エレ

メントの溶を設け、かつ該溶を不活性雰囲気下に保ってなる、該エレメント群から、連続的に該シートが巻き出され、該シートの2面のうち少なくとも1面上に溶融状態の該エレメントの一定量が連続的に付着されて、膜厚が一定で、0.1 μから40 μの間である薄膜であって、その表面が一様で均一である薄膜を該シート上に製造し、

溶融状態の該エレメントが、シートと接触している間に、瞬間的に凝固するのを防止し、

該薄膜が該シート上に形成された後に、該シート上での該エレメントの凝固を制御する製造方法。

2 シート基板が、リチウムに対して実質的に安定な電気絶縁性プラスチック材料からなる請求項1に記載の製造方法。

3 プラスチック材料がリチウムに対して実質的に安定な薄いプラスチック膜であり、通常リチウムと性質の一致しないフィルム支持

- 体、例えばアルミニウム、特に、エポキシ・レジン、アクリレート・レジン、スルホン・レジン及びポリアミドに基づく成分からなるフィルム支持体上に膜が付着される請求項1に記載の製造方法。
- 4 電気絶縁性プラスチック材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリスルホン・ポリイミドからなる群から選択される請求項2に記載の製造方法。
- 5 電気絶縁性プラスチックが、共重合体、網状重合体又はコーム重合体の形態のポリエーテル鎖からなる請求項2に記載の製造方法。
- 6 ポリオキシエチレン、ポリオキシエチレンとメチル・グリシジル・エーテルとの共重合体、ポリオキシエチレンと少なくとも1つのクロス・リンケージ・ファンクションを含むメチル・グリシジル・エーテルとの共重合体からなる群からポリエーテルが選択される請求項5に記載の製造方法。
- 7 シート基板がリチウムイオン伝導性となされた固体重合体電解質からなる請求項1に記載の製造方法。
- 8 電解質が、共重合体、網状重合体、コーム重合体の形態のポリエーテル鎖を含むリチウム塩からなる請求項11に記載の製造方法。
- 9 リチウム塩が、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiH_2B_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiBO_4 からなる群から選択される請求項8に記載の製造方法。
- 10 電解質中にはリチウムが存在せず、リチウムが電解質上に付着される請求項5に記載の製造方法。
- 11 ポリエーテルが、ポリオキシエチレン、ポリオキシエチレンとメチル・グリシジル・エーテルとの共重合体、ポリオキシエチレンと少なくとも1つのクロス・リンケージ・ファンクションを含むメチル・グリシジル・エーテルとの共重合体からなる群から選択される請求項5に記載の製造方法。
- 12 電解質がプラスチック支持体上に設けられ、剥離可能である請求項7に記載の製造方法。
- 13 電解質が正の電極上に支持されている請求項7に記載の製造方法。
- 14 シート基板を含む支持された薄い電極であって、
 該シート基板は、リチウムに対して実質的に安定なプラスチック材料からなり、該プラスチック材料が電気絶縁性の材料及びリチウムイオン伝導性となした固体重合体電解質から選択され、
 該シート基板の少なくとも1面が、リチウム、リチウム合金、ドーブされたリチウムからなる群から選択された元素の層によって少なくとも部分的に被覆され、
 該元素の溶融温度がリチウムの溶融温度とは、50℃以上は違わず、
 該元素の層が、約0.1 μ から40 μ の間で変動する、均一の厚さを有し、
 該層の表面が実質的に粗さを有さず、ナイフによって、該シートから剥離することができない、
 請求項1に記載の方法によって製造された電極。
- 15 エlementがリチウム合金から選択された請求項14に記載の電極。
- 16 リチウムがアンチモン、ビスマス、ホウ素、スズ、ケイ素、マグネシウムと合金をなしている請求項15に記載の電極。
- 17 剥離可能な支持体上に付着された電極を有する半電池であって、
 該電極が、リチウム、リチウム合金及びドーブされたリチウムからなる群から選択された元素の層によって被覆され、
 該元素の溶融温度がリチウムの溶融温度とは50℃以上は違わず、
 該元素の層が約0.1 μ から40 μ の間で変動する、均一の厚さを有し、
 該層の表面が実質的に粗さを有さず、ナイフによって、該シートから剥離することができない、
 請求項1に記載の方法によって製造された電極。

フによって該シートから剝離することができない

半電池。

18. アノードが請求項14、15又は16のいずれか1つに定義されたものであって、アノード、カソード及び電解質からなる電気化学電池。

19. 半電池が請求項17に定義されたものであり、半電池とカソードからなる電気化学電池。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は支持された薄膜リチウム電極、半電池、電気化学電池及びその製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は電子伝導性物質のシート上に支持されたリチウム、リチウム合金またはドーブされたリチウムの薄膜電極、半電池、電気化学電池及びその製造方法に関するものである。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

そのコストが急速に増加する。後者の操作は時間がかかるうえ困難（従って労費が高くなる）であって、その結果としてこのリチウムの製造経費は少なくとも3倍になる。リチウムの製造費が電池の価格のなかで無視できない部分を占めることを考えれば、その製造費は価格の50%までを占めることができるであろう。極めて薄い膜（50μ）はさらに高価であるばかりでなく、また取扱が困難でもある。それはリチウムの薄膜の展性が大でありまた多くの通常の物質に付着しやすいからである。これは、電極（+）／電解質／リチウム電極という構成の重畳膜をもつ電池を組み立てる連続作業でリチウム薄膜は極度に取扱が困難であることを意味している。

本発明において特別の関心を払われている重合体電解質リチウム電池の製造に用いられている技術は特にこの点について要求されている。その理由は、現在知られている電解質の特性に関して、必要とされるリチウム膜の厚さは30

再充電が可能なリチウム電池（カナダ、ブリティッシュコロンビア、バーナビ（Burnaby）、モーリ（Moli）エネルギー有限責任会社）が市場に現れ、さらに最近高分子電解質が出現して以来、リチウム電池の発展に伴って固体電池のすべてがここ二、三年のうちに非常に急速に進展した。これらの新しい系はすべて電流密度が小さくてすむ薄膜を利用する技術を用いており、その結果リチウム電極の再析出と繰返し使用が極めて容易になった。この傾向のために、リチウム電極はますます薄い膜状のものを生産する必要が増し、液体電解質電池では100μ程度であり、重合体電解質又は高分子電解質の場合では約1μ程度以上30μ未満である。

リチウムの薄膜はその厚さが約100μくらいであれば比較的容易に利用しあるいは取り扱うことができる。商品として生産された薄膜は1ポンドあたり100ドルの桁の価格で入手可能である。しかし、さらに薄い膜を製造するにはまず押し、次いで積層しなければならないので

から約1μの間の値になるからである。この難点を克服する方法が知られていて、例えば、両面のある負極を使い、必要な厚さの2倍の厚みのものとするのである。（第3回リチウム電池国際会議、1985年5月27日～30日、日本京都、要旨集#ST-11）。しかし、その目的がLi／電解質／（+）／Ni／Li／電解質／（+）／Ni／Li...（+）／Ni（ただし、ここでNiは一例として選ばれたものである）のように並んだ双極型電池を製造するのであれば、リチウムが過剰にならないよう、極く薄い膜に頼ることが必要になる。過剰のリチウムは事実原料費や貯蔵エネルギー密度（特に単位体積あたりのエネルギーで表わすときの）に対して不利益である。また室温作動に設計された電池の場合で必要とするリチウム量が極めて小さく（1から2C/cm²）、1から5μの厚さに対応するときには上記の過剰が決定的にまでなる。

例えば金属コレクターの被覆に使うためなど

のリチウムの超薄膜の製造に種々の方法が示唆されている。例えば、加熱蒸着、スパッタリング、または電子線を扱うリチウムの薄膜生成がその例である。しかしながらこれらの技法は高真空と厳に無塵の条件下に行われるので、比較的時間と費用を要する。1 μ 以下の厚さの薄膜はこのようにして得られる。

他の方法もあり、金属製支持体上に付けて積層・析出を行う方法：アメリカ合衆国特許第3756789号、1973年9月4日、発明者アルダー(Alder)および第3721113号、1973年3月、発明者ハウスプラン(Houseplan)、またはプラスチック物質とともに熱間同時押出す方法(ヨーロッパ特許出願第0146241号、パーク(Park)その他、1985年6月26日、および第0145498号、クック(Cook)その他、1985年6月19日)。これらの方法はすべて重大な欠陥をもち、特に再充電可能な重合体電解質電池の製造に適用しようとするときに顕著である。

他方、スチール板を重鉛浴中に広げてメッキ

する方法がある。これに関しては次の特許が参考としてあげられる：

日本特許願第 57-203758号 新日本製鐵

日本特許願第 57-203759号 //

日本特許願第 57-203760号 //

英国特許 2080340 //

カナダ特許 1145210

バテル メモリアル インスティテュート

(Battelle Memorial Institute)

これらの特許に開示された技術は、金属板上にリチウムの薄膜を作り出すのには明らかに用いられない。新日本製鐵の一つの方法に従ってスチール板の片面上にローラーでする電気メッキについても言及しなければならない(“新工場”, 1986年12月)。

電池に用いるときには、リチウム膜の厚さの制御がメッキ法の場合以上に重要である。他方、もしリチウム層が薄過ぎると放電中にコレクターの一部が露出し、その結果として再充電時の不可逆的又は少なくとも深刻な問題に至る

ことがありうる。よく知られていることであるが、リチウムは析出するときに金属コレクター(例えばニッケル)上にでなく、リチウム自身の上に再析出するときは多数回(500回以上)繰返し析出することができる。他方、また厚さが厚過ぎるとコストとエネルギー蓄積のためよくないので、電池の製造過程を通して厚すぎることのないように厚さを制御するのが絶対に必要である。最後に、電池が直列につながれたときの電極の表面電気容量(C/cm^2)を確実にバランスさせるために厚さを制御するのが必要である。もしそうでなければ、繰返し使用の間、電気容量の変り方が個々の電池によって違って来るであろう。

日本国特許出願第63-58134号においては、電気伝導性のシート上に支持された薄膜電極であって、リチウム、リチウム合金、ドーブされたリチウムからなる群から選択されたエレメント又は成分からなる薄膜電極の製造について記載されている。即ち、連続的に、好まし

くは、純金属、合金又はドーブされた金属の浴中に、シートが巻きほどかれて、該シートの2面のうち少なくとも1面上に連続的に溶融状態の該エレメントの一定の品質を付与する製造について記載されている。

上記出願に係る発明はリチウム電極を使用する際の上記の困難を克服し、種々の厚さ(例えば約40から約0.1 μ の厚さ)のリチウム膜を、迅速に経済的に、しかもバッチに関係なく、特に再現性よく製造することを意図している。また、上記出願に係る発明は、ニッケルや銅などの金属とともに用いるときの融解状態のリチウム、リチウム合金、およびドーブされたリチウムのもつ優れた濡れ特性を利用しようとするものである。

[発明の目的]

本発明の目的の一つは、約0.1 μ から20 μ の間の厚さのリチウム薄膜シートの高速濡れ特性を用いて、支持体上に広がったリチウムのロール体であって、リチウムにたいして実質的

に安定なロール体の製造のための迅速な方法を開発することである。

本発明の他の一つの目的は、 Li^+ イオン伝導性を付与した、固体重合体電解質からなる支持体上に付着された、厚さが制御されたリチウム膜のロール体を製造することである。

本発明のまた他の一つの目的は、リチウムを熱処理可能とするように、使用されるデバイスの制御及びプラスチック又は固体重合体電解質のシートの巻きほどこき速度を制御することにある。

本発明のまた他の一つの目的は、リチウムのための支持体ばかりでなく、ロール形の電池のための電気絶縁性材料をも提供するために、リチウムに対し実質的に安定なプラスチック上にリチウムを付着することである。ここで、これらプラスチックの表面は、所定の場合には、金属被覆されて、リチウムに対する腐れ特性が向上されている。

この特別な場合には、リチウム自体、即ち、

上に、厚さの制御された、溶融リチウムの膜を直接に付着することにある。

本発明のまた他の一つの目的は、リチウム付着厚さの厳密な制御を可能とする方法によって付着された溶融リチウムを用いる、重合体電解質電池の製造にある。

本発明のさらに他の一つの目的は、リチウムで被覆された金属シートをロール状とする場合のロール形電池に比べて、はるかに軽いロール形電池を提供することにある。他方、プラスチック支持体は、金属性の等価物よりはるかに経済的である。

[課題を解決するための手段]

広義では、本発明はシートのロール体及びエレメントから、シート基板上に支持された薄膜電極を製造する方法に関し、

該シート基板が、リチウムに対し実質的に安定なプラスチック材料で、かつ電気絶縁性材料、およびリチウムイオン伝導性を付与せしめた固体重合体電解質から選択されたプラスチッ

ク材料からなり、

該電解質は、リチウム、リチウム合金、及びドーパされたリチウムのうちから選択されたエレメントから作られ、電解質の溶融温度はリチウムの溶融温度とは50℃以上は違わず、その厚さは一定である、

シート基板上に支持された薄膜電極を製造するための方法に関する。

この方法によれば、溶融状態の該エレメントの溶が設けられ、シートは連続的に巻きほどこれ、不活性雰囲気中に維持された、溶融状態の該エレメントの一定量が、該シートの2面のうち少なくとも1面上に、連続的に付着されて、該シート上に膜が製造される。該膜厚は、一定で、約0.1μから約40μの間であり、その表面は一樣で均一である。これらの工程は、溶融したエレメントが、該シートとの接触時に凝固するのを防止するようになされなければならない、かつ膜が該シート上に形成された後の該シート上の該エレメントの凝固を制御するようになさ

れなければならない。

言うまでもなく、リチウムの付着が促進されるように、リチウムによって被覆されるべき表面が前もって処理され得ることは、本技術分野の熟練者には自明である。これらの処理においては、クラウン効果、先立つ金属化処理等を用いることができる。

他の1つの本発明は、広義には、リチウムに対し実質的に安定で、電気絶縁性材料及びリチウムイオン伝導性を付与された固体重合体電解質から選択されたプラスチック材料からなるシート状の基板上に支持された薄膜電極に関し、該シートの1面が、リチウム、リチウム合金、及びドーブされたリチウムのうちから選択されたエレメントの層で少なくとも部分的に被覆され、該エレメントの層が、約0.1 μ から約40 μ の間で変動する均一の厚さを有する、シート状の基板上に支持された薄膜電極に関する。該膜の表面は、実用上粗さがなく、ナイフによって該シートから取り除くことができない。

へ向って送られる。この特別な付着方法においては、該プラスチック材料の変形及び有害な不活性層の形成を防止するために、電解質と重合体の混合物とローラー・アプリケーションの間の接触時間を最小とすることが重要である。この目的のために、温度調節器によって、-10℃以下の温度に保持され、送り速度は30cm/min以上に保持される。同様にして、溶融リチウム浴の温度は210℃、即ちリチウムの溶融温度より約30℃高くした。重合体に対するローラー・アプリーケーター19の圧力及び接触角度を制御するローラー27は、0℃に冷却した。ローラーを用いて優れた表面特性を有する3 μ から4 μ のリチウムが付着された。リチウムで被覆された電解質は、その後、ポリプロピレン支持体から剥離された後、通常の複合正電極、即ち、2 C/cm²のTiS₂/ショーウィニガン・ブラック(Shawinigan black)/電解質、に固定され、一方、リチウムの側にはニッケルの薄膜が、電流コレクターとして固定される。この部

本発明は、また、純粋なリチウム合金又は半電池を含む電気化学電池に関する。

[実施例]

本発明について、以下の実施例によって、説明するが、本発明にこれらによって限定されるものではない。

実施例1

第2図に示す装置を用いて、下記の部品を、ヘリウム雰囲気下でグローブ・ボックス中で製造した。しかし、薄いシート3を含むスプール1は、以下の組成の重合体電解質の薄いフィルムのこのケースからなる。即ち、参考として、本願と関連する米国特許第457836号に詳細に記載されているように、アセトニトリル中の電解質溶液から25 μ 厚さのポリプロピレン膜上に、PEO(ポリエチレン・オキサイド)とLiClO₄が重量比で、0/Li=12/1の膜が蒸着される。この支持された電極は、電解質の自由表面が、溶融リチウムで被覆されたローラー19に面する状態で、ローラー・アプリーケーター19

品の電池特性は、既述の金属コレクター上のリチウム電極の電池特性と極めて類似している。この電池について、80℃の温度で、C/12の割合で20回サイクル試験した。その結果、このリチウム付着方法によって、電解質と接触しているリチウムの表面に有害な絶縁膜が形成されないことが確認された。

実施例2

EO/MGE比が80/20のエチレン・オキサイドとメチル・グリシジル・エーテルの共重合体のシートであって、20 μ 厚さのテフロン(登録商標TEFLON)のシート上に支持され、厚さ100 μ のシートを支持体として用いられている点を除いて、実施例1と同じ装置を用いた。3 μ から5 μ のリチウムが、浴温205℃で、該シートの巻きもどし速度50cm/minで付着された。4cm²のTiS₂カソードに対し取り付けられた、この電池は60℃で100 Ω 以下のインピーダンスを示し、サイクル試験中も優れた動作を示した。

実施例 3

約5重量%のアクリル・エーテルを含む点を除き、実施例2と等価な膜を作成した。このクロス・リンケージ・グループの存在によって、このように作成された膜はより秀れた機械特性とともにより秀れた変形に対する抵抗力を有せしめられた。250℃の温度で、25cm/minの速度に保持された7μから8μのリチウムが、その上に付着された。実施例2で述べた膜における同様の電解質を有する、付加されたショウインガン・ブラックを含む、4cm²の酸化バナジウムのカソードを、それに固定した。この形式の電池の特性電圧を瞬時に測定し、3.4Vであることが明らかとなった。20℃で150Ω以下の電池インピーダンスであることによって該リチウム-電解質の界面は、商業的に生産された積層されたリチウムで得られる界面と同様であることが確認された。この電池は、放電比C/10及び充電比C/20のサイクルで、デンドライトが生ぜず95%以上のクーロン

バナジウム上に設けられた正電極に組み立てられている点及びCu上に支持されている点で相違している。この材料は、コイル上に巻かれていた。この半電池アセンブリ（組み立てられた部品）は、電解質側の面が溶融リチウムに面しリチウムが付着された。40cm/minの速度で5μのリチウムを、正電極に瞬間的に面せしめて、幅上に付着させた。

実施例 6

第2図に示す装置を用いて、50Ω/squareのNi金属化されたポリプロピレンからなる膜を製造した。実施例3と同じ条件下で、金属化された側の面上に10μの溶融リチウムを付着した。電池として組み立てたが、リチウムは予想どおりに動作した。

実施例 7

この特別な実施例においては、電気絶縁性ニス、8μ以下で被覆した、10μのアルミニウム支持膜を準備した。このニスは、市販のエポキシ・レジンから作られ、例えば、装飾用に金属

ミック・イールド(coulomic yield)で正常に動作する。

実施例 4

リチウム塩を含んでいない点を除き、実施例1におけると同様に得られた膜を用いた。膜厚は100μであって、角錐形パターンを有する膨込みのあるローラーを用い、第1図に示した装置によって、溶融リチウムを該膜上に付着した。その特性は次のとおりである。

バージニアのインターロント社で定義されているように200カウント、24Ω深さ、電圧=5.0であった。200℃、速度30cm/minで溶融リチウム浴のこのローラーによって、顕著な欠陥のない、3μの厚さが一定のリチウム膜が付着される。これを電池に装着した場合のLiと電解質の界面の抵抗が、積層によって製造されたリチウムの場合に観察される抵抗と等価であることがわかった。

実施例 5

実施例3と同じ電解質を用いたが、既に酸化

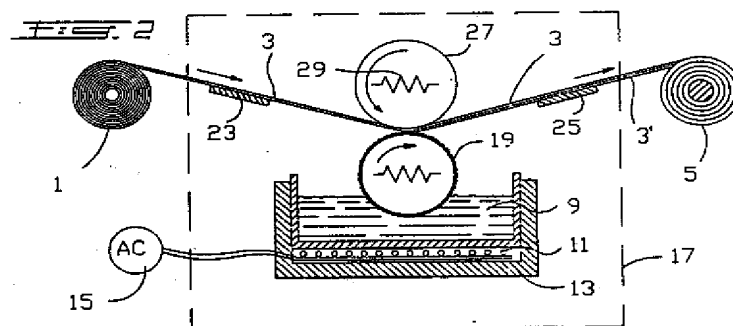
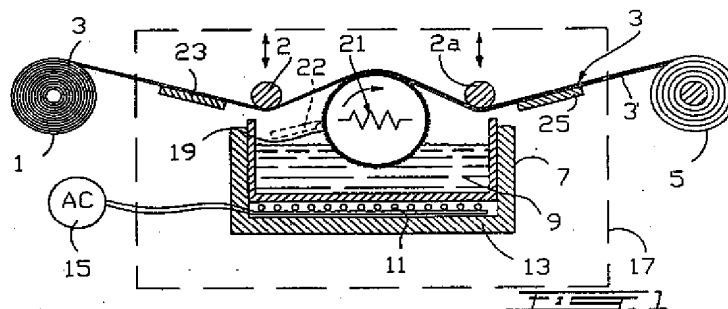
を保護するために用いられるものである。クロス・リンキング処理の後に、保護されたアルミニウム支持体を数時間乾燥した。そして、本発明に係る製造方法によって、実施例2と等価な条件下で5μのリチウム膜を付着した。Al/絶縁性レジン/5μのリチウムの組合せを、次いで、電解質/TiS₂電極(1クーロン/cm²)/コレクターの順組み立て部品と接触させた。この接触の際、この電極による電流コレクション(採取)を可能とするために、ポリプロピレンがリチウムの一部分の表面を自由になすよう注意した。正電極と電解質の材料との組成は実施例2と同じである。この電池を、室温で150サイクル以上のサイクル試験を行った。その結果、この条件下で用いられるプラスチック被覆の運動力学的安定性(動作安定性)及び室温においてさえ、通常リチウムに用いられることがない、低価格の支持体の使用可能性が確認された。クロス・リンクされたニスを使用することは、必要不可欠ではなく、他の抵抗ニスもこの目的に

用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に従って操作を行なうための装置を模式的に図解したものであり、第2図は同じ操作を行うための他の装置の模式図である。

- | | |
|-----------------|------------|
| 1 … スプール、 | 2 … ロールー |
| 3 … シート、 | |
| 3' … 溶融リチウムの薄膜、 | |
| 5 … 巻取りスプール、 | 7 … 浴、 |
| 9 … リチウム、 | 11 … 加熱素子、 |
| 13 … 熱絶縁物、 | 19 … ロールー |
| 21 … 加熱器、 | 22 … 掻取り機、 |
| 23, 25 … 温度調節器、 | |
| 27 … ロールー | 29 … 加熱器、 |



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

H 01 M 4/40
10/40

A

7239-5H
8939-5H

⑦発明者 ミシエル ロビテュー

カナダ国 ケベック サントージュリ シュマン ドユフ
エル ア シヴァル 325